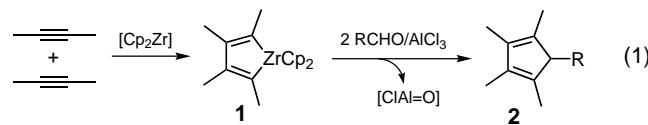


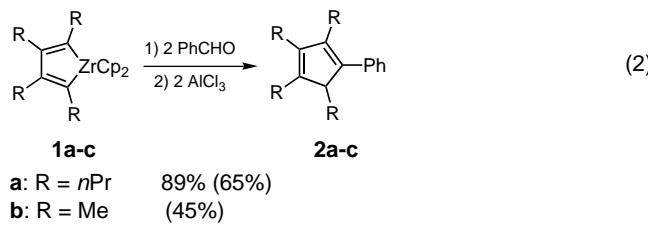
- [10] Der Komplex **1** ist ein Hauptprodukt von Reaktionen des oral einzunehmenden Mittels Auranofin in HCl-Lösungen: a) J. Hempel, Y. Mikuriya in *Bioinorganic Chemistry of Gold Coordination Compounds* (Hrsg.: B. M. Sutton, R. G. Franz), SK&F, Philadelphia, **1981**, S. 37–46; sowie von Reaktionen von Auranofin mit Hypochlorit, einem Oxidationsmittel, das in entzündeten Geweben vorhanden ist: b) A. J. Canumalla, Dissertation, University of Wisconsin, Milwaukee, WI, **1998**; c) Lit. [4].
- [11] A. Galat, S. M. Metcalfe, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1995**, *63*, 67–118.
- [12] J. Dornan, A. P. Page, P. Taylor, S.-Y. Wu, A. D. Winter, H. Husi, M. D. Walkinshaw, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 34877–34883. Cyp-3 (173 Aminosäurereste) weist eine hohe Sequenz- und Strukturähnlichkeit mit menschlichem Cyp-A auf.
- [13] Im exprimierten Protein fehlt Met1.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [15] B. Bovio, F. Bonati, A. Burini, B. R. Pietroni, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1747–1754.
- [16] S. J. Berners-Price, M. J. Dimartino, D. T. Hill, R. Kuroda, M. A. Mazid, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3425–3434.
- [17] J. L. Kofron, P. Kuzmic, V. Kishore, E. Colonbonilla, D. H. Rich, *Biochemistry* **1991**, *30*, 6127–6134.
- [18] J. Liu, C. T. Walsh, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, *87*, 4028–4032.
- [19] J. Strähle in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry, and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, Chichester, **1999**, S. 311–348.
- [20] a) M. T. Razi, Dissertation, University of London, **1983**; b) M. T. Razi, P. J. Sadler, unveröffentlicht. ^{35}Cl -NMR-Untersuchungen zufolge genügt 1 Moläquivalent L-Cys, um Cl[−]-Ionen von **1** vollständig zu ersetzen, von N-Methylimidazol sind hierfür mehr als 8 Moläquivalente nötig.
- [21] N. A. Malik, G. Otiko, P. J. Sadler, *J. Inorg. Biochem.* **1980**, *12*, 317–322.
- [22] C. F. Shaw III, N. A. Schaeffer, R. C. Elder, M. K. Eidsness, J. M. Trooster, G. H. M. Calis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3511–3521.
- [23] a) G. Otiko, P. J. Sadler, *FEBS Lett.* **1980**, *116*, 227–30; b) M. C. Grootveld, G. Otiko, P. J. Sadler, R. Cammack, *J. Inorg. Biochem.* **1986**, *27*, 1–15.
- [24] A. F. S. A. Habeeb, *Methods Enzymol.* **1972**, *25*, 457–464.
- [25] P. C. Jocelyn, *Methods Enzymol.* **1987**, *143*, 44–67.
- [26] R. M. Esnouf, *J. Mol. Graphics Modelling* **1997**, *15*, 132–136.
- [27] P. J. Kraulis, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 946–950.
- [28] E. A. Merritt, D. J. Bacon, *Methods Enzymol.* **1997**, *277*, 505–524.

große Aufmerksamkeit auf sich gezogen, weil solche Reaktionen einen einfachen Weg zu nützlichen cyclischen Verbindungen darstellen.^[5] Bisher gibt es unseres Wissens noch keine Methoden zur Bildung cyclischer Verbindungen durch Cycloaddition von Aldehyden an Alkine bei gleichzeitiger Desoxygenierung der Carbonylgruppe.

Zwar gehören Aldehyde zu den meistverwendeten ungesättigten Substraten, doch sind übergangsmetallvermittelte Cycloadditionen von Aldehyden an Alkine selten.^[6] Tsuda, Saegusa und Mitarbeiter haben die ersten Cyclisierungen von Diinen mit Aldehyden unter Bildung von sechsgliedrigen Oxacyclen wie Pyranen unter Ni⁰-Katalyse beschrieben,^[6a] formal eine [2+2+2]-Cycloaddition. Hier berichten wir über die erste Cyclisierung von zwei Alkinmolekülen mit einem Aldehyd unter Desoxygenierung der C=O-Bindung, die mehrfach substituierte Cyclopentadienderivate ergibt. Die Reaktionen werden durch AlCl₃ und eine in situ präparierte Cp₂Zr^{II}-Spezies vermittelt [Gl. (1); Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$].



Zwei Moleküle desselben Alkins oder verschiedener Alkine gingen bereitwillig eine Cyclisierungsreaktion mit einem niedervalenten Zirconocenkomplex ein, wobei die Zirconacyclopentadiene **1** entstanden.^[7,8] Zugabe von zwei Äquivalenten Benzaldehyd und zwei Äquivalenten frisch sublimiertem AlCl₃ zu einer in situ in Toluol hergestellten Lösung von **1a** führte zu einer schnellen Reaktion [Gl. (2)]: Die GC-Analyse ergab, dass die Reaktion innerhalb von 30 min beendet war und **2a** in 89% Ausbeute (Ausbeute an



isoliertem Produkt: 65%) gebildet wurde. Ebenso wurde **2b** in 45% Ausbeute bei der Reaktion von **1b** mit Benzaldehyd in Gegenwart von AlCl₃ isoliert. Abhängig von den Reaktionsbedingungen und der Aufarbeitung können verschiedene Regiosomere der Cyclopentadienderivate erhalten werden, aber unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen wurde nur das in Gleichung (2) gezeigte Isomer erhalten. Die Reaktion von **1c** mit Benzaldehyd bei Raumtemperatur verlief vergleichsweise langsam und lieferte **2c** als farblose Kristalle in 47% Ausbeute. Die NMR-spektroskopischen Daten und der Schmelzpunkt von **2c** stimmen mit Literaturangaben überein.^[9] Reaktionen von Metallacyclopentadienen mit C₁-Äquivalenten zu Cyclopentadienderivaten sind selten.^[10] Reaktion (2) ist die erste dieser Art, in der sich ein Aldehyd formal wie eine C₁-Einheit verhält. Es ist erwäh-

Aluminumtrichlorid- und Zirconocen-vermittelte Desoxygenierung und Cycloaddition von Aldehyden an Alkine unter Bildung von Cyclopentadienderivaten**

Zhenfeng Xi* und Pixu Li

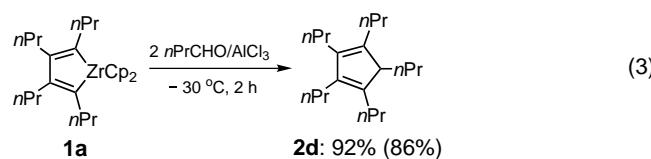
Die Spaltung oder Desoxygenierung der C-O-Doppelbindungen in Carbonylverbindungen ist in der organischen Synthese von sehr großem Interesse.^[1–4] Die metallkatalysierte Cycloaddition ungesättigter organischer Substrate hat

[*] Prof. Dr. Z. Xi, P. Li
Department of Chemistry, Peking University
Beijing 100871 (China)
Fax: (+86) 10-6275-1708
E-mail: zxji@pku.edu.cn

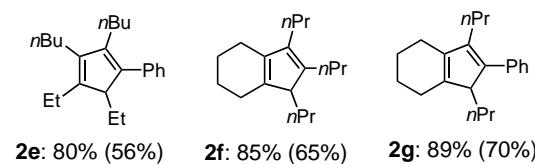
[**] Wir danken für finanzielle Unterstützung durch die National Natural Science Foundation of China (29702001), den National Science Fund for Distinguished Scholars (29825105) und den Peking University President Fund. Yunhai Xiao führte einige experimentelle Arbeiten durch.

nenswert, dass, wenn die Zirconacyclopentadiene aus $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]/\text{EtMgBr}$ und Alkinen hergestellt wurden,^[11] die oben beschriebene Reaktion nicht beobachtet wurde, auch nicht bei erhöhter Temperatur.

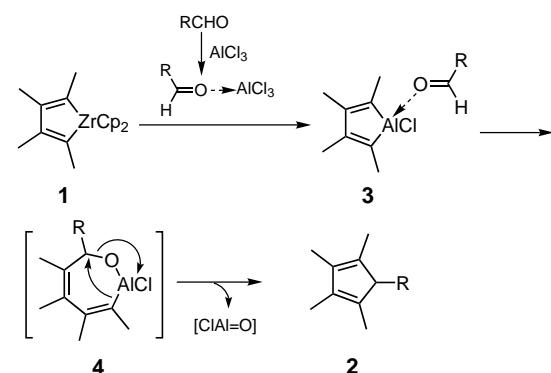
Um die Anwendungsbreite der Reaktion zu untersuchen, wurden auch aliphatische Aldehyde eingesetzt. Die Reaktion von **1a** mit Butyraldehyd bei Raumtemperatur in Gegenwart von AlCl_3 führte zu einem undefinierbaren Gemisch. Wenn die Reaktion bei etwa -30°C durchgeführt wurde, bildete sich innerhalb von 2 h **2d** als einziges Produkt in 92% Ausbeute (GC) [Gl. (3)].



Eine hochselektive Kreuzkupplung von zwei verschiedenen Alkinen an einer $\text{Cp}_2\text{Zr}^{II}$ -Spezies kann problemlos durchgeführt werden, wobei unsymmetrisch substituierte Zirconacyclopentadiene erhalten werden.^[7b] Die Desoxygenierung/Cycloaddition von Hex-3-in, Dec-5-in und Benzaldehyd lieferte das mehrfach substituierte Cyclopentadienderivat **2e** in 80% Ausbeute als ein 1:1-Gemisch zweier Isomere mit unterschiedlicher Position der Doppelbindungen. Die Tetrahydroindenderivate **2f** und **2g** konnten ebenfalls in guten Ausbeuten durch die Reaktion der entsprechenden bicyclischen Zirconacyclopentadiene und aliphatischen (**2f**) oder aromatischen Aldehyde (**2g**) in Gegenwart von AlCl_3 hergestellt werden. **2f** wurde als ein 3:1-Gemisch zweier Isomere mit unterschiedlicher Position der Doppelbindungen erhalten (gezeigt ist das Hauptisomer).



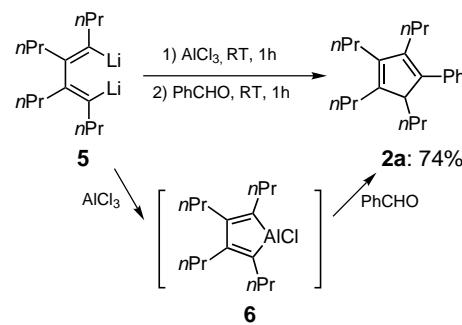
Ein möglicher Reaktionsmechanismus ist in Schema 1 gezeigt. Die Insertion von Aldehyden in Zirconacyclopentene^[12] und Titanacyclopentadiene^[13] ist zwar bereits be-



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für die AlCl_3 -vermittelte Reaktion von Zirconacyclopentadienen mit Aldehyden.

schrieben worden, doch reagierten Aldehyde unter diesen Reaktionsbedingungen nicht mit Zirconacyclopentadienen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Signal des Cp-Liganden in **1c** war nach 1 h Reaktion mit Benzaldehyd bei Raumtemperatur unverändert. Da eine Transmetallierung von **1** mit AlCl_3 angenommen wurde, behandelten wir **1c** 1 h bei Raumtemperatur mit AlCl_3 . Es wurde jedoch keine Veränderung der chemischen Verschiebung des Cp-Liganden von **1c** beobachtet. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Transmetallierung der Zirconacyclopentadiene **1** mit AlCl_3 in Abwesenheit von Aldehyden unwahrscheinlich ist. Da die Wechselwirkung von Aldehyden mit AlCl_3 allgemein bekannt ist, ist die Annahme berechtigt, dass die Bildung eines Adduktes von AlCl_3 und dem Aldehyd bevorzugt ist.^[14] Tatsächlich lieferte die Zugabe von $\text{PhCHO} \cdot \text{AlCl}_3$ zu **1a** in Toluol **2a** in 85% Ausbeute. Offensichtlich reagiert das Addukt mit **1** zu den Aluminacyclopentadienen **3**.^[15] Die aktivierte Carbonylgruppe schiebt sich dann in eine Al-C-Bindung von **3** ein, wobei die Oxaaluminacyclen **4** entstehen. Wir nehmen an, dass die Bildung eines Cyclopentadienringes und einer Oxoaluminium-Spezies die treibende Kraft für die Bildung von **2** aus **4** ist.

Um den Reaktionsmechanismus genauer zu untersuchen, führten wir die in Schema 2 gezeigten Reaktionen durch. Die 1,4-Dilithio-1,3-dien-Verbindung **5** wurde *in situ* durch die



Schema 2. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus.

Reaktion des entsprechenden 1,4-Diiodids mit $t\text{BuLi}$ hergestellt.^[16] Dann wurde dem Reaktionsgemisch eine äquimolare Menge AlCl_3 zugesetzt.^[15a,c,f, 17] Nachdem das Gemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde Benzaldehyd zugegeben. Die Reaktion war nach 1 h bei Raumtemperatur beendet und ergab **2a** in 74% Ausbeute (GC). Dies deutet auf die Bildung des Aluminacyclopentadiens **6** aus der Reaktion von **5** mit AlCl_3 hin.^[17]

Experimentelles

Typisches Verfahren: Zu einer Lösung von $[\text{Cp}_2\text{ZrBu}_2]$ (Negishi-Reagens),^[7a] das *in situ* aus $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ (1.0 mmol, 0.29 g) und $n\text{BuLi}$ (2.0 mmol, 1.3 mL, 1.60 M in Hexan) in Toluol (10 mL) bei -78°C hergestellt wurde, wurde Oct-4-in (2.0 mmol, 0.29 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden PhCHO (2.0 mmol, 0.21 mL) und AlCl_3 (2.0 mmol, 0.27 g) zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Hydrolyse mit 3 N HCl, übliche Aufarbeitung und Verdampfung des Solvens ergab ein hellgelbes Öl, das durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan) gereinigt wurde, wobei **2a** als eine farblose Flüssigkeit in 65% Ausbeute (202 mg) erhalten wurde. Durch GC mit Dodecan als innerem Standard wurde eine Ausbeute von 89% bestimmt.

¹H-NMR: 300 MHz; ¹³C-NMR: 75 MHz; CDCl₃, TMS, sofern nicht anders angegeben.

2a: ¹H-NMR: $\delta = 0.77\text{--}1.02$ (m, 14H), 1.30–1.62 (m, 8H), 2.02–2.44 (m, 6H), 3.61 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H), 7.10–7.38 (m, 5H); ¹³C-NMR: $\delta = 14.50$ (3CH₃), 14.58 (CH₃), 16.18 (CH₂), 23.70, 23.96, 24.05, 27.86, 28.69, 29.12, 30.57, 52.69 (CH), 125.38, 128.02, 128.46, 137.96, 140.61, 141.76, 142.45, 144.33; HR-MS: ber. für C₂₃H₃₄: 310.2661; gef.: 310.2656.

2b: Farblose Flüssigkeit, 45% Ausbeute (89 mg); ¹H-NMR: $\delta = 1.02$ (d, $J = 7.4$ Hz, 3H), 1.82 (s, 3H), 1.94 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 3.20 (m, 1H), 7.15–7.50 (m, 5H); ¹³C-NMR: $\delta = 11.10, 11.89, 12.68, 14.75, 50.05$ (CH), 125.37, 128.07, 128.35, 134.99, 137.09, 140.67, 142.68; HR-MS: ber. für C₁₅H₁₈: 198.1409; gef.: 198.1410.

2c:^[9] Farblose Kristalle, 47% Ausbeute (210 mg); Schmp. 255–257 °C; ¹H-NMR: $\delta = 5.0$ (s, 1H), 6.82–7.20 (m, 25H); ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 63.15$ (CH), 126.56, 126.73, 126.86, 127.64, 127.85, 128.57, 128.65, 129.26, 130.30, 136.08, 136.43, 144.16, 147.03.

2d: Farblose Flüssigkeit, 86% Ausbeute (237 mg); ¹H-NMR: $\delta = 0.79\text{--}0.94$ (m, 17H), 1.29–1.59 (m, 10H), 2.03–2.30 (m, 8H), 2.86 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H); ¹³C-NMR: $\delta = 14.32, 14.41, 14.68, 16.41, 23.87, 24.10, 27.93, 29.01, 30.46, 50.95$ (CH), 139.73, 141.43; HR-MS: ber. für C₂₀H₃₆: 276.2817; gef.: 276.2820.

2e: 1:1-Gemisch von Isomeren mit unterschiedlicher Position der Doppelbindungen, Gesamtausbeute 56% (347 mg, 2.0-mmol-Maßstab); ¹H-NMR des Gemisches: $\delta = 0.62\text{--}1.80$ (m, 20H), 1.96–2.62 (m, 8H), 3.34–3.52 (m, 1H), 7.02–7.40 (m, 5H); ¹³C-NMR des Gemisches: $\delta = 13.92, 14.05, 15.35, 19.82, 20.70, 22.81, 22.92, 23.07, 25.43, 26.33, 32.76, 33.15, 52.34$ (CH), 52.49 (CH), 125.41, 127.76, 128.04, 128.07, 128.25, 128.32, 128.37, 137.76, 140.59, 140.85, 143.04, 145.12; HR-MS: ber. für C₂₃H₃₄: 310.2661; gef.: 310.2663.

2f: 3:1-Gemisch von Isomeren mit unterschiedlicher Position der Doppelbindungen, Gesamtausbeute 65% (320 mg, 2.0-mmol-Maßstab); ¹³C-NMR des Hauptisomers: $\delta = 14.28, 14.37, 14.42, 15.01, 24.08, 24.14, 24.20, 27.53, 27.90, 28.47, 28.72, 30.43, 52.48, 138.16, 139.03, 139.55, 141.27$; HR-MS: ber. für C₁₈H₃₀: 246.2348; gef.: 246.2354.

2g: Farblose Flüssigkeit, 70% Ausbeute (392 mg, 2.0-mmol-Maßstab); ¹H-NMR: $\delta = 0.64\text{--}0.94$ (m, 8H), 1.44–1.62 (m, 8H), 2.27–2.35 (m, 6H), 3.31 (t, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.14–7.34 (m, 5H); ¹³C-NMR: $\delta = 14.38, 14.45, 16.98, 23.21$ (2CH₂), 23.25, 23.36, 24.34, 28.48, 30.62, 54.08 (CH), 125.41, 128.04, 128.44, 137.71, 138.91, 141.47, 141.85, 142.32; HR-MS: ber. für C₂₁H₂₈: 280.2191; gef.: 280.2187.

Eingegangen am 4. Januar 2000 [Z14502]

- [1] a) A. Yamamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *34*, 111–147; b) Y. S. Lin, A. Yamamoto in *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: S. Murai), Springer, Berlin, **1999**, S. 161–192.
- [2] Desoxygenierung von Carbonylgruppen durch AlMe₃: a) A. Meisters, T. Mole, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 595–596; siehe auch: b) M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 237–239; c) M. T. Reetz, J. Westermann, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 254–255.
- [3] Alkenbildung aus Carbonylverbindungen mit dem Tebbe-Reagens: a) K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1733–1744; b) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611–3613.
- [4] Desoxygenierung von Carbonylverbindungen mit anderen Übergangsmetallen: V: a) Y. Kataoka, I. Makihira, H. Akiyama, K. Tani, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6495–6498; b) Y. Kataoka, H. Akiyama, I. Makihira, K. Tani, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8109–8113; Nb: c) J. B. Hartburg, S. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5468–5469; Ru: d) D. Rondon, B. Chaudret, X. D. He, D. Labroue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5671–5676; Ir: e) E. Gutierrez, A. Monge, M. Panque, M. L. Poveda, V. Salazar, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 248–249.
- [5] a) I. Ojima, M. Tzamarioudaki, Z. Y. Li, R. J. Donovan, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 635–662; b) M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49–92.
- [6] a) T. Tsuda, T. Kiyo, T. Miyane, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8570–8572; b) R. Gleiter, V. Schehlmann, *Tetrahedron Lett.* **1989**,

30, 2893–2896; c) T. Tsuda, T. Kiyo, N. Hasegawa, T. Saegusa, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1990**, *48*, 362–369; d) T. Tsuda, T. Kiyo, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2554–2558; e) J. Seo, H. M. P. Chui, M. J. Heeg, J. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 476–477; f) T. Sambaiah, L. Li, D. Huang, C. Lin, D. Rayabarapu, C. Cheng, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3663–3670.

[7] a) E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2829–2832; b) Z. Xi, R. Hara, T. Takahashi, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4444–4448.

[8] Neuere Übersichten über die Herstellung und Reaktionen von Zirconacyclopentadienen: a) T. Takahashi, Z. Xi, M. Kotora, *Recent Res. Develop. Pure Appl. Chem.* **1998**, *2*, 515–525; b) M. Kotora, Z. Xi, T. Takahashi, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1997**, *55*, 958–969.

[9] J. W. Chambers, A. J. Baskar, S. G. Bott, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *Organometallics* **1986**, *5*, 1635–1641.

[10] Mehrere Verbindungen wurden als Äquivalente für C₁-Einheiten verwendet: a) T. Takahashi, S. Huo, R. Hara, Y. Noguchi, K. Nakajima, W. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1094–1095; b) T. Takahashi, Z. Xi, Y. Nishihara, K. Kasai, S. Huo, E. Negishi, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9123–9134; für RCN siehe: c) J. M. Davis, R. J. Whitby, A. J. Chamie, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5655–5659; für terminale Alkine siehe: d) T. Takahashi, W. Sun, C. Xi, M. Kotora, *Chem. Commun.* **1997**, 2079–2080; für RCOCl siehe: e) T. Takahashi, Z. Xi, M. Kotora, C. Xi, K. Nakajima, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7521–7524.

[11] T. Takahashi, M. Kageyama, V. Denisov, R. Hara, E. Negishi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 687–690.

[12] C. Coperet, E. Negishi, Z. Xi, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 695–698.

[13] Die Reaktion von Aldehyden mit Diaryloxy- und Alkoxytitanacyclopentadienen zu den entsprechenden Dienylalkoholen wurde beschrieben: a) J. E. Hill, G. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1993**, *12*, 2911–2924; b) H. Urabe, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6756–6757; c) H. Urabe, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1245–1255.

[14] M. Santelli, J. M. Pons, *Lewis Acids and Selectivity in Organic Synthesis*, CRC Press, Tokyo, **1996**.

[15] Mehrere Aluminacyclopentadienderivate wurden beschrieben: a) E. Negishi, D. Y. Kondakov, D. Choueiry, K. Kasai, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9577–9588; b) C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoberg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 141–148; c) H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 179–180; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 183–184; d) J. J. Eisch, W. C. Kaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2976–2983; e) H. Ishikawa, W. A. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1501–1502; siehe auch: f) E. Negishi, T. L. Montchamp, L. Anastasia, A. Elizarov, D. Choueiry, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2503–2506; g) U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 1–4.

[16] C. Xi, S. Huo, T. H. Afifi, R. Hara, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4099–4102.

[17] Von 1,4-Dilithio-1,3-dienen zu Aluminacyclopentadienen: H. Hoberg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C29–C31.